

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087370

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/584

(21)Application number : 08-257504

(22)Date of filing : 06.09.1996

(71)Applicant : HITACHI LTD

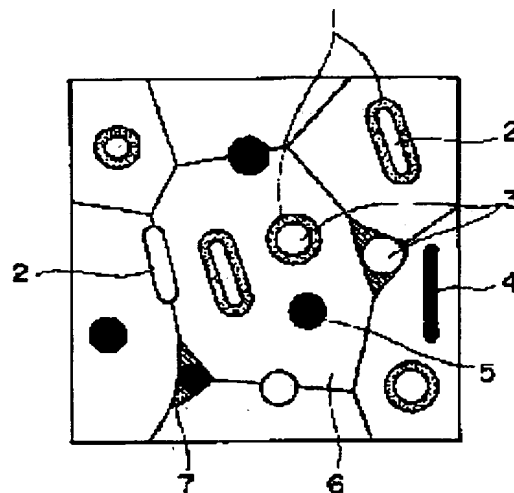
(72)Inventor : MIYATA MOTOYUKI  
YASUTOMI YOSHIYUKI  
SAWAI YUICHI  
CHIBA AKIO  
YOSHIZAWA HIROYUKI  
MAEDA KUNIHIRO  
KANAI TSUNEYUKI

## (54) SILICON NITRIDE-BASE COMPOSITE CERAMICS AND PRODUCTION THEREOF

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To silicon nitride-base composite ceramics having a superior strength and toughness even at a high temp. of 1,300° C.

**SOLUTION:** Powders of silicon (Si), a metal carbide (TiC) and a metal oxide (TiO<sub>2</sub>) and a sintering aid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are compacted as starting materials and a porous sintered compact is formed and densified to obtain the objective silicon nitride-base composite ceramics contg. TiN particles 3 and SiC particles 5 dispersed in the dense Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix 6. A grain boundary phase 1 having 0.1-100nm thickness which is smaller than the particle diameter of the TiN particles 3 exists around the TiN particles 3 and the grain boundary phase 1 contains components of the sintering aid.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2829724

[Date of registration] 25.09.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87370

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 4 B 35/584

C 0 4 B 35/58

1 0 2 M

1 0 2 T

審査請求 有 請求項の数 8 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-257504

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月6日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 宮田 素之

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 安富 義幸

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 沢井 裕一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 鶴沼 辰之

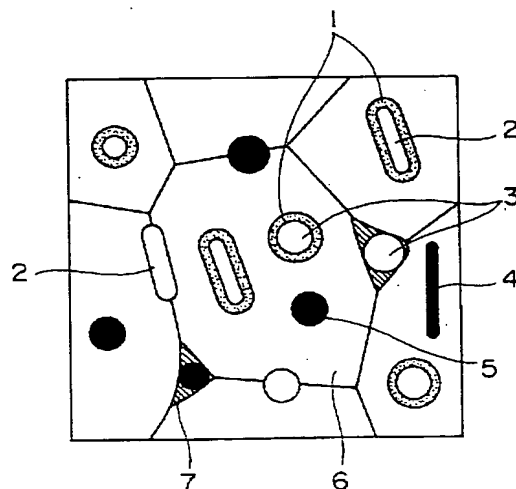
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化珪素系複合セラミックス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 1300℃の高温でも優れた強度と靱性を有する窒化珪素系複合セラミックスを提供する。

【解決手段】 窒化珪素系複合セラミックスは、窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )からなるマトリックス中に金属窒化物( $\text{TiN}$ )粒子及び炭化珪素( $\text{SiC}$ )粒子が分散したセラミックスであって、 $\text{TiN}$ 粒子の周りに該粒子径に比べて薄い0.1～100nm厚の粒界相を有し、該粒界相は焼結助剤の成分を含む。このセラミックスの製造方法では、原料として珪素( $\text{Si}$ )、金属炭化物( $\text{TiC}$ )、金属酸化物( $\text{TiO}_2$ )の各粉末と焼結助剤( $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ )とを用い、該原料を圧粉し、焼結体(多孔性)を生成し、該焼結体を緻密化により、緻密な $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス中に $\text{TiN}$ 、 $\text{SiC}$ の各粒子を分散させた複合セラミックスを得る。



1 : 粒界相

3 : 金属窒化物粒子

5 : 炭化珪素粒子

6 : 窒化珪素マトリックス

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 窒化珪素からなるマトリックス中に、窒化珪素以外の金属窒化物の粒子及び炭化珪素の粒子が分散したセラミックスであって、金属窒化物の粒子と窒化珪素マトリックスとの境界に厚さ0.1～100nmの粒

界相を有することを特徴とする窒化珪素系複合セラミックス。

【請求項2】 窒化珪素からなるマトリックス中に金属窒化物の粒子及び炭化珪素の粒子が分散したセラミックスであって、金属窒化物の粒子は窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ニオブ、窒化タンタル、窒化モリブ

デン、窒化バナジウム、窒化タングステン、窒化ホウ素および窒化アルミニウムの各粒子のうちの少なくとも1種からなり、かつ金属窒化物の粒子の周りに該粒子径に比

べて薄い厚さ0.1～100nmの粒界相が形成され、該粒界相はセラミックスの焼結に用いた焼結助剤の成分を含むことを特徴とする窒化珪素系複合セラミックス。

【請求項3】 金属窒化物が全体の5～30vol%含むことを特徴とする請求項1または2に記載の窒化珪素系複合セラミックス。

【請求項4】 金属窒化物の粒径が1～500nmであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の窒化珪素系複合セラミックス。

【請求項5】 金属窒化物及び炭化珪素の各粒子とともに金属窒化物及び炭化珪素の各ウィスカのうちの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の窒化珪素系複合セラミックス。

【請求項6】 金属珪素の粉末、金属炭化物の粉末、金属酸化物の粉末および焼結助剤を含む圧粉体を作製する工程と、該圧粉体を窒素雰囲気中で1000～1400

°Cの温度で加熱して窒化珪素の粒子と、金属炭化物及び金属酸化物を構成する金属元素の金属窒化物の粒子と、炭化珪素の粒子とを含む多孔性の焼結体を生成する工程と、該焼結体を窒素雰囲気中で1500～2000°Cで熱処理して、窒化ケイ素の粒子を成長させ緻密な窒化珪素マトリックスを生成するとともに、該マトリックス中に金属窒化物および炭化珪素の各粒子を分散させる工程と、からなることを特徴とする窒化珪素系複合セラミックスの製造方法。

【請求項7】 金属炭化物の粉末は炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化モリブ

デン、炭化バナジウム、炭化タングステン、炭化ホウ素および炭化アルミニウムの各粉末から選ばれた少なくとも1種であり、金属酸化物は酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブ

デン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ホウ素および酸化アルミニウムの各粉末から選ばれた少なくとも1種でかつ選ばれた金属炭化物の粉末と同一の金属元素を有する金属炭化物の粉末である請求項6記載の窒化珪素系複合セラミックスの製造方法。

【請求項8】 緻密な窒化珪素マトリックスを生成する工程で、焼結体に等方性圧力を加える請求項6または7記載の窒化珪素系複合セラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、構造用セラミックス材料として優れた機械的特性を有する窒化珪素セラミックスに係わり、特にその強度と破壊靱性を共に向上させた窒化珪素系複合セラミックス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】窒化珪素は、強度、破壊靱性、耐食性、耐摩耗性、耐熱衝撃性等においてバランスのとれた特性を有し、自動車用部材やガスタービン用部材等の高温構造用材料として研究開発が進められている。しかし、ガスタービン用部材等高い信頼性を要求される分野で窒化珪素セラミックスを使用するためには、強度と共に破壊靱性の向上をはかることが必要である。

【0003】これまで破壊靱性と強度を共に向上させる方法として、窒化珪素中に微細な窒化チタンを均一に分散させたものがある（特開平5-178668号公報）。これは、マトリックスを形成する窒化珪素の粒内に熱膨張係数の大きな窒化チタンを分散することにより、マトリックスの窒化珪素結晶粒内に熱膨張係数のミスマッチによる残留圧縮応力を発生させ、この残留応力により亀裂の進展に対する抵抗を増大させて破壊靱性を向上させるとともに強度の向上を図ったものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のように窒化珪素中に熱膨張係数のミスマッチの大きな窒化チタンを分散させた場合、残留圧縮応力と同時に残留引張応力も発生しており、この残留引張応力によりマトリックスと分散粒子との間にクラックが生じ、この欠陥の故に、微細な窒化チタンを分散させても強度の向上には自ずから限界がある。また、このセラミックスのようにナノメータサイズのTiN微粒子が分散した複合セラミックスを得るためには、チタン元素を含む窒化珪素の有機前駆体という極めて特殊かつ高価な原料を使用する必要があり、またこのセラミックスは、有機前駆体を熱処理した後に得られた原料粉末にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の焼結助剤を8vol%添加して作成しているが、このように多量の焼結助剤を添加するため、1300°C以上の高温では強度低下を起すことが考えられる。

【0005】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、1300°C以上の高温でも優れた強度を有する窒化珪素系複合セラミックス及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の窒化珪素系複合セラミックスは、窒化珪素

のマトリックス中に、窒化珪素以外の金属窒化物の粒子及び炭化珪素の粒子が分散したセラミックスであって、金属窒化物粒子と窒化珪素マトリックスとの境界に厚さ0.1～100 nmの粒界相を有することを特徴とする。金属窒化物は、セラミックスに要求される特性に応じて窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化ニオブ、窒化タンタル、窒化モリブデン、窒化バナジウム、窒化タングステン、窒化ホウ素および窒化アルミニウムの中から適宜選択される。これらの窒化物には導電性のものが多いので、添加量を多くすることによって、導電性部材としての適用も可能となる。金属窒化物、炭化珪素はセラミックス中で粒子状、ウイスカ状、繊維状のいずれかの形状またはそれらの形状が混合されたものでもよい。粒界相を観察するには、一般的には透過型電子顕微鏡(TEM)を用いる。写真上から粒界相の厚さを計測する。上記構成により、常温、高温でも強度、破壊靱性の大きい窒化珪素系複合セラミックスを提供することができる。

【0007】窒化珪素マトリックス中に分散した金属窒化物粒子の外周またはその一部に形成された上記粒界相は、マトリックスを形成する窒化珪素、金属窒化物のいずれとも結晶学的な構造が異なる薄層として形成されている。このように結晶学的な構造の異なる薄層が形成されているとは、粒子状、ウイスカ状、繊維状等の金属窒化物のまわりを取り囲むように、結晶学的な構造が異なる薄層が存在しているということである。結晶学的な構造を調べるためには、電子線回折や微小部X線回折を用いることができる。上記構成により、常温、高温でも強度、破壊靱性の大きい窒化珪素系複合セラミックスを提供することができる。

【0008】また、窒化珪素マトリックス中の金属窒化物粒子の外周に形成された粒界相は、窒化珪素、金属窒化物のいずれとも組成が異なる薄層を有する。組成を分析するためには、上記電子線回折や微小部X線回折に加えて、2次X線分析装置(EDX、WDX)やマイクロオージェ電子分光、XPS等の方法を用いることができる。上記構成により、常温、高温でも強度、破壊靱性の大きい窒化珪素系複合セラミックスを提供することができる。

【0009】窒化珪素マトリックスに分散する金属窒化物粒子の含有量は複合セラミックス全体に対して5～30 vol%であることが好ましい。これにより大きい強度、破壊靱性を有する窒化珪素系複合セラミックスが得られる。

【0010】また金属窒化物の粒径が1～500 nmの範囲内であることが好ましく、かくして大きい強度、破壊靱性を有する窒化珪素系複合セラミックスが得られる。

【0011】また、窒化珪素マトリックス中に金属窒化物、炭化珪素の各粒子とともに該金属窒化物のウイスカ及び／又は炭化珪素のウイスカを含んでいてもよい。ウイスカはひげ状の単結晶であり、この含有量が多くなれば、亀裂進展時の引き抜け効果などにより、破壊靱性が

向上するという効果がある。

【0012】以上説明した本発明の窒化珪素系複合セラミックスは、高温強度、破壊靱性に優れたものであるので、このセラミックスを、燃焼器ライナ、燃焼器用トランジションピース、シュラウド、タービンブレード、タービンディスク、排気ディフューザ及びタービンノズルの中から選ばれた少なくとも1つの構造部品に適用したガスタービンは長寿命、高信頼性を有する。

【0013】また上記目的を達成するために、本発明の窒化珪素系複合セラミックスの製造方法は、(1)金属珪素の粉末と、金属炭化物の粉末として、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化モリブデン、炭化バナジウム、炭化タングステン、炭化ホウ素および炭化アルミニウムの各粉末から選ばれた少なくとも1種と、金属酸化物として酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ホウ素および酸化アルミニウムの各粉末から選ばれた少なくとも1種でかつ選ばれた金属炭化物の粉末と同一の金属元素を有する金属炭化物の粉末と、焼結助剤を含む圧粉体を作製する工程と、(2)この圧粉体を窒素雰囲気中で1000～1400℃の温度で加熱することにより、金属珪素を窒素と反応させて窒化珪素粒子を生成するとともに、金属窒化物の粒子と、炭化珪素の粒子と生成して、各粒子を含む多孔性の焼結体を生成する工程と、(3)さらに窒素雰囲気中で1500～2000℃で熱処理を行うことにより、窒化珪素粒子を成長させ、焼結時に生じた気孔を消滅させて、窒化珪素マトリックスの緻密化を行なうとともにこのマトリックス中に金属窒化物および炭化珪素の各粒子を分散させる工程と、から構成される。

【0014】上記圧粉体を窒素雰囲気中で1000～1400℃の温度で加熱することにより、金属珪素を窒素と反応させ窒化珪素を生成する工程では、金属炭化物、金属酸化物が金属珪素、窒素ガスと反応して、金属窒化物、炭化珪素を同時に生成する事が好ましい。緻密化の工程で1000～1400℃の温度で加熱している時間は、窒化珪素の生成量により判断する。すなわち、金属珪素のほとんどが窒化珪素となったかどうかを広角X線回折で、金属珪素の回折ピークが存在していないことから判断する。加熱温度を段階的に上げることによって、窒化反応が徐々に進ませ、未窒化珪素の残留量を最小にすることが望ましい。昇温速度を0.1℃/min程度に小さくするか、または、1200℃×2時間、1250℃×2時間、1300℃×2時間、1350℃×2時間、1400℃×2時間のように段階的に昇温しても良い。

【0015】上記製造方法においては、窒化珪素の緻密化を行なう工程を、加圧しながら行うことにより、より高強度の窒化珪素系複合セラミックスを得ることができ、上記工程の加熱時間は緻密化の程度により判断す

る。

【0016】さらに詳しく本発明を説明する。本発明の窒化珪素系複合セラミックスは、図1に示すように、窒化珪素をマトリックス6とし、窒化珪素粒子6内及び／又はその粒界に、金属窒化物の粒子3及び／又はウスカ2と、炭化珪素の粒子5及び／又はウスカ4が分散した構造を有する複合セラミックスであって、分散した金属窒化物の粒子3、ウスカ2と窒化珪素マトリックスとの境界には粒界相1、7を形成している。粒界相1は、窒化珪素粒子6内にある金属窒化物の粒子3周りに形成された粒界相を示し、粒界相7は窒化珪素粒子の粒界にある金属窒化物の粒子3や炭化珪素粒子5の周りに形成された粒界相を示す。

【0017】本発明において、窒化珪素からなるマトリックス中に微細な金属窒化物及び炭化珪素を均一に分散させるために、窒化珪素や金属窒化物及び炭化珪素そのものを原料粉末に用いるのではなく、金属珪素粉末、金属炭化物粉末、金属酸化物粉末を用いる。

【0018】この金属珪素粉末、金属酸化物粉末、金属炭化物粉末よりなる混合粉末を、珪素の融点以下である1400℃までN<sub>2</sub>ガス中で徐々に加熱することにより、金属珪素から窒化珪素を生成すると共に、金属酸化物粉末、金属炭化物粉末の熱分解および窒化反応により微細な金属窒化物を生成し、また金属炭化物より遊離した炭素の一部が、金属珪素と反応して、あるいは窒化珪素の生成過程で生じた酸化珪素ガスと反応して、炭化珪素を生成する。

【0019】このように焼結過程にIn-situ生成させることにより、ナノサイズの微細な金属窒化物や炭化珪素を生成し、焼結体内に分散させることができる。しかしながら、焼結過程を経た焼結体は、多孔性であり窒化珪素粒子同志の結合は弱い。そこで、この窒化珪素と微細な金属窒化物及び炭化珪素からなる焼結体を、窒素雰囲気中、1500℃から2000℃まで無加圧又は加圧下で加熱して窒化珪素を緻密化することにより、この緻密化に伴い窒化珪素の粒内および粒界に微細な金属窒化物及び炭化珪素が均一に分散した窒化珪素系複合セラミックスを得ることができる。ところで、緻密工程では窒化珪素粒子は成長しながら、焼結時に生成された気孔を消滅させ、これにより緻密な窒化珪素マトリックスが生じる。

【0020】マトリックスを形成する窒化珪素粒子内に分散している金属窒化物粒子の周囲に形成される粒界相の形成機構は、原料として用いる金属酸化物、金属炭化物及び焼結助剤の種類、及び焼結条件により異なるため一概にはいえないが、例えば、焼結工程で生成された金属窒化物が、次の緻密工程で窒化珪素粒子が成長して、内に取り込まれる際に、焼結助剤により形成された粒界助剤相と反応して、その金属窒化物微粒子の表面に粒界相を形成する機構が挙げられる。

【0021】窒化珪素からなるマトリックス粒子内に分散している金属窒化物粒子と該金属窒化物粒子の周囲に形成された粒界相により、金属窒化物粒子とマトリックスとの熱膨張係数差により生じる残留引張応力を緩和してクラックの形成を防止するとともに、亀裂のビン止め、偏向などが起こり、これにより破壊エネルギーを吸収して破壊靱性の向上させることが出来る。セラミックスの破壊強度は、破壊靱性に比例し、欠陥寸法の1/2乗に反比例することが知られているが、本発明の複合セラミックスでは、上記のように、金属窒化物周りの粒界相によりクラックの形成を抑制して欠陥寸法を小さくするとともに、破壊靱性も向上させることができ、強度の大幅な向上を図ることが可能となる。

【0022】この粒界相の組成や構造は用いる金属珪素、金属酸化物、金属炭化物、焼結助剤の種類、及び焼結条件などにより任意に変化させることが出来る。粒界相の構造は、結晶質構造、非晶質構造、一部の結晶が乱れた部分を有する結晶質構造であるがその一部に乱れた部分を有する構造などを形成することができ、これらの構造でマトリックス及び金属窒化物の両者とも組成の異なるものや、金属窒化物粒子からマトリックスに渡って連続的に組成が変化しているものなどを形成することができる。またマトリックス又は金属窒化物のいずれかと同じ組成ではあるが構造的には非晶質である、いわゆる拡張粒界に類似した構造の粒界相を形成することもできるが、これらに限定されるものではない。

【0023】窒化珪素マトリックス中に生成される金属窒化物粒子の粒径は、出発原料である金属炭化物、金属酸化物及び焼結条件により変化させることができるが、特に窒化珪素粒子内に存在している金属窒化物の粒径は1～500nmの範囲であることが好ましい。これは1nmより小さいと窒化珪素粒子内に固溶してしまい、強度や破壊靱性等の機械的特性の向上に寄与しないためであり、500nmより大きくなると窒化珪素粒子の粗大化を招き、ひいては強度の低下を招くためである。

【0024】金属窒化物の含有量は原料粉末の配合比を変えることにより任意に変化させることができるが、5～60vol%とすることが好ましく、5～30vol%とすることがさらに好ましい。これは、5vol%より少ないと機械的特性向上に寄与しないためであり、60vol%より多くなると金属窒化物同士の接触部が生じ、これが破壊の起点となり強度低下をもたらすためである。

【0025】窒化珪素マトリックスの粒界に分散した炭化珪素の平均粒径は出発原料である金属珪素、金属炭化物及び焼結条件により変化させることができるが、特に1～3000nmの範囲であることが好ましい。これは1nmより小さいと窒化珪素粒子内に固溶してしまい、強度や破壊靱性等の機械的特性、特に高温環境下での強度向上に寄与しないためであり、3000nmより大きくなると窒化珪素マトリックスの焼結を阻害し強度の低下を招

くためである。

【0026】窒化珪素内に分散した金属窒化物の粒子と窒化珪素マトリックスとの粒界に形成された粒界相の厚さは、金属炭化物、金属酸化物、焼結助剤及び焼結条件などを変えることにより任意に変化させることが出来るが、0.1~100nmとするのが好ましく、0.1~50nmとするのがさらに好ましい。これは0.1nm以下では応力緩和相として効果がなく、また100nm以上では破壊の起点となり強度低下をもたらすためである。

【0027】本発明の窒化珪素系複合セラミックスは原料に金属珪素粉末、金属酸化物粉末、金属炭化物粉末及び焼結助剤を混合した混合粉末を用い、これを1400℃以下での窒化工程、及び1500~2000℃での緻密化工程の2段焼結を行って作成しているため、課題の項に既述のごとくチタンを含む窒化珪素の前駆体を熱処理した後に得られた窒化珪素と窒化チタンの複合粉末を原料として用いた場合に較べて、金属珪素粉末の窒化に伴う体積膨張による緻密化の分だけ助剤量を低減することができ、これにより、高温での強度の改善を図ることができる。また、窒化珪素マトリックスの粒界に分散した炭化珪素が高温環境下でのマトリックスの粒界すべりを抑えるため、高温での強度をさらに改善することが出来る。

【0028】原料の金属炭化物粉末としては、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化モリブデン、炭化バナジウム、炭化タングステン、炭化硼素、炭化アルミニウムなどの粉末を用いることが出来るがこれらに限定されるものではない。

【0029】原料の金属酸化物粉末としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化硼素、酸化アルミウム、酸化イットリウムなどの粉末を用いることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0030】焼結助剤の添加量は、 $Al_2O_3$ や $Y_2O_3$ など焼結助剤の種類や無加圧焼結、ホットプレス焼結など焼結方法により異なるため一概に述べることはできないが、焼結助剤や焼結条件などが同じ場合、本発明では、金属珪素の窒化に伴う体積膨張による緻密化を利用していない場合の65%程度の助剤量で、同等の機械的特性を有するセラミックスを得ることができる。焼結助剤としては、酸化物、炭化物、窒化物、希土類化合物などがあり、例えば $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $BeO$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $HfO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $BeSiN_2$ 、 $AlN$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $MgAl_2O$ などを単独又は複合して用いることができる。また、緻密化処理をHIPを用いて行う場合、焼結助剤を添加しない場合でも緻密化することが出来るため、この場合さらに高温強度の向上を図ることが出来る。

【0031】本発明において、金属珪素、金属酸化物粉

末、金属炭化物粉末の窒化処理は、珪素の融点以下の温度で行うことが必要であり、望ましくは1400℃以下で行うことが好ましい。これは金属珪素の融点以上まで加熱すると金属珪素が熔融し、窒化工程にて窒化珪素の生成反応が完全に進行しないためである。またその後に行う緻密化工程は1500~2000℃の温度範囲で行うことが望ましい。これは1500℃より低い温度では窒化珪素の緻密化が十分に行われたいためであり、2000℃以上では窒化珪素の分解酸化反応が起こり緻密化が阻害されるためである。但し、窒化珪素の分解反応を抑制するような雰囲気で緻密化処理を行う場合にはこの限りではない。

【0032】本発明において、成形用バインダを、好ましくは原料粉末及び焼結助剤の混合粉末100重量部に対して5~30重量部添加し、このバインダを含む混合粉末から成形した成形体の粒子体積充填率を50%以上とするのが好ましい。なお、成形用バインダとしてはポリビニールアルコール、ポリビニールエーテル、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニール共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、アイオノマー樹脂、塩酸ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン、スチレン-メチルメタクリート共重合体、酢酸ビニール樹脂、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリメタクリル酸エステル、フェノール樹脂、パラフィン、マイクロシタリンワックスなどの有機高分子化合物やシリコンイミド化合物やポリシラン化合物などの有機Si高分子化合物などを用いることができる。また成形方法としては、射出成形、プレス成形、静水圧加圧成形、押出し成形、鋳込み成形、金型粉末成形、スリップキャスト成形などより形状と要求特性に応じて成形方法を選択することができる。

【0033】本発明の複合セラミックスは発電用、航空機用、自動車用ガスタービンの構成部品等への適用が可能であり、特にタービンブレード、燃焼器等に好適である。

【0034】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。

（実施の形態1）セラミック原料として、金属Si粉末と金属炭化物であるTiC粉末と金属酸化物であるTiO<sub>2</sub>粉末とを用い、焼結助剤としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、表1に示すように金属窒化物であるTiNの含有量が3~80vol%の範囲で異なる各種窒化珪素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)系複合セラミックを次のようにして作製した。

【0035】平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の金属Si粉末と、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のTiC粉末と、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ の $\text{TiO}_2$ 粉末と、焼結助剤の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を加え、エタノールと一緒に、ボールミルで50時間混合して混合粉末を作製した後、この混合粉末に成形用バインダを加え、これより直径60mm、厚さ10mmの成形体を金型成形法により作製した。焼結助剤の $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ はそれぞれセラミック原料と焼結助剤との合計量の2wt%ずつ加えた。成形体からバインダー分を加熱により除去した後、 $\text{N}_2$ ガス中で $1100^\circ\text{C}$ から $1400^\circ\text{C}$ まで $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で加熱し、金属Si粉末及びTiC、 $\text{TiO}_2$ の窒化処理を行った。この窒化処理後、 $\text{N}_2$ ガス中、圧力8.5ton、 $1800^\circ\text{C}$ 、1時間の条件でホットプレス処理を行い、微細なTiN粒子とSiC粒子が窒化珪素( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )マトリックス中に均一に分散した窒化珪素系複合セラミックスを得た。なお、 $1450^\circ\text{C}$ まで温度を上げて窒化処理を行った場合、金属Siの一部が溶融し、Siが完全窒化しなかった。また、 $1550^\circ\text{C}$ でホットプレス処理を行った場合、処理温度が低すぎて十分に緻密化しなかった。また、 $2050^\circ\text{C}$ でホットプレス処理を行った場合、窒化珪素の一部が分解昇華して緻密なセラミックスが得られなかった。

【0036】窒化処理及びホットプレス処理を経て得られた焼結体からTEM(透過型電子顕微鏡)観察用試料を作製し、TEMを用いて微構造観察を行った。その結果、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス粒内に分散しているTiN粒子には、そのTiN粒子の周囲をとりまく $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックスとの粒界に薄い層の粒界相が形成されていることが確認された。

【0037】図2は $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス中に分散しているTiN粒子と粒界相のTEM写真である。この写真\*

\*では、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス6中に存在する金属窒化物である球状のTiN粒子3の周囲に、薄い層の粒界相(G.B.)1が形成されていることがわかる。粒界相1の厚さは3nm程度ではほぼ均一である。なお、図2中に示す位置a~gは、粒界相1とその近傍の $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス6及びTiN微粒子3における焼結助剤の成分AlとYを定量分析した箇所を示し、そして符号a~gを囲む丸の大きさ(約5nm径)がほぼ分析領域の大きさに等しい。

【0038】図3は粒界相1とその近傍の $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス及びTiN粒子とを含む領域におけるAl、Y成分をエネルギー分散型二次X線分析装置で分析した結果である。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ マトリックス及びTiN粒子内にはイットリウム(Y)はほとんど存在しないのに対し、粒界相にはYが多く存在している。これは、粒界相1にイットリア( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )が存在していることを示す。さらに視野を変えて観察を行った結果、マトリックスを形成する $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒内に分散している金属窒化物TiNのウィスカの周囲にも粒界相が形成され、また $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒同士の粒界に分散している金属窒化物TiNの粒子やウィスカ、および炭化珪素SiCの粒子やウィスカの周囲にも粒界相が形成されていることが確認された。

【0039】上記の窒化処理及びホットプレス処理により得られた各種焼結体より $4\times 3\times 40(\text{mm})$ の曲げ試験片を作製し、室温(RT)および $1300^\circ\text{C}$ における4点曲げ試験と、室温でSEPB法による破壊靱性値の測定を行なった。その結果を表1に示す。なお、比較のために、金属Siに焼結助剤のみを添加し、TiC、 $\text{TiO}_2$ を含まない焼結体も作成した。

【0040】

【表1】

TiN量 (vol%)	曲げ強度 (MPa)		破壊靱性値 (RT) (MPa $\sqrt{\text{m}}$ )
	RT	$1300^\circ\text{C}$	
0 (比較材)	1030	750	7.3
3	1160	880	7.5
5	1580	1230	10.6
10	1800	1640	11.3
20	2170	1880	12.8
30	1720	1490	10.5
50	1370	1030	9.7
60	1050	880	8.5
80	860	680	7.9

【0041】表1に示すように、TiN量が0の焼結体は、曲げ強度がRT及び $1300^\circ\text{C}$ で1030MPa、750MPaと低く、破壊靱性値も室温で7.3MPa $\sqrt{\text{m}}$ と低かった。TiN:5、10、20、30、50、60vol%を含む本発明材の各焼結体は、曲げ強度がRTで1050~2170MPaで、 $1300^\circ\text{C}$ では8

80~1880MPaであり、特にTiN:20vol%を含む焼結体が各温度において最も高い曲げ強度を示した。また本発明材の各焼結体は、室温での破壊靱性値は8.5~12.8MPa $\sqrt{\text{m}}$ で特にTiN:20vol%を含む焼結体が最大値を示した。表1に示す結果から、本発明材はTiN量が5~60vol%、特に5~30vol%にて

室温及び高温にて比較材に比べて優れた機械的特性を有することが判る。なお、1400℃での窒化処理後、N<sub>2</sub>ガス中、1750℃、5時間の条件で無加圧焼結を行った場合にも、上記ホットプレス処理されたものと同等の特性を有する複合セラミックスを得ることができた。

【0042】（実施の形態2）Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>複合セラミックス中のTiN量が10vol%となるように、かつTiNの粒径が異なる各種焼結体を作製した。即ち、表2に示すように粒径1.0μmのSiと、粒径が各種異なるTiC粉末(0.2、0.5、5.5、50.0μm)と、粒径が各種異なるTiO<sub>2</sub>粉末(0.04、0.1μm)とを組み合わせることで、焼結生成物であるTiNの粒径を変化させた焼結体を実施の形態1と同様にして作\*

TiC/TiO <sub>2</sub> (μm)	金属 Si粉末 (μm)	TiN 粒 径 (nm)	曲げ強度 (RT) (MPa)	破壊靱性値 (RT) (MPa√m)
0 (比較材)	1.0	—	930	6.5
0.2/0.04	1.0	70	1620	8.7
0.5/0.04	1.0	120	1910	9.8
0.5/0.04	1.0	400	1200	7.8
50.0/0.04	1.0	520	950	6.5
0.2/0.1	1.0	90	1770	9.5
0.5/0.1	1.0	150	2100	10.3
5.5/0.1	1.0	350	1230	8.2
50.0/0.1	1.0	680	920	6.6

【0044】表2に示すように、原料のTiC粉末が粒径50.0μmの場合には、焼結生成物であるTiN粒子の粒径が500nmを超えて大きくなり、この複合セラミックスの室温における曲げ強度、破壊靱性などの機械的特性が著しく低下し、複合化の効果がないことが判る。原料として粒径0.5μmのTiC粉末と、粒径0.1μmのTiO<sub>2</sub>粉末とを組合せて用いた場合に、焼結体中のTiN粒子は150nm径となり、室温における曲げ強度が2100MPa、室温における破壊靱性値が10.3MPa√mと、それぞれ最高値を示した。

【0045】（実施の形態3）複合セラミックス中のTiN総量が30vol%で、かつマトリックスを形成するSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子内に分散するTiN量が10vol%となるようにSi、TiC、TiO<sub>2</sub>の各原料粉末を配合した混合粉末を用いて、焼結温度、焼結時間を変化させてTiN粒子周りの粒界相の厚さを0.5、3.6、25、48、68、72nmに変化させた焼結体を実施の形態1と同様にして作製し、室温での曲げ強度を測定した。その結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

粒界相厚さ (nm)	曲げ強度 (RT) (MPa)
0 (比較材)	930
0.5	1230
3.6	1410
25	1530
48	1780
68	1180
82	1050

【0047】表3に見られるように、TiN粒子周りの粒界相が0.5nmから厚くなるにつれて、曲げ強度が1230MPaから増加し、厚さ48nmで1780MPaと最高値を示し、厚さ68nmで急激に低下して1180MPaとなる。この結果、粒界相が50nmより大きくなると機械的特性が著しく低下することが判る。

【0048】

【発明の効果】本発明により、1300℃以上の高温でも優れた強度を有する窒化珪素系複合セラミックスを提供することができる。また、1300℃のガスタービンなどの実際の高温環境下で優れた特性を有するセラミックス部品が得られる。

【図面の簡単な説明】

50 【図1】本発明の窒化珪素系複合セラミックスの組織を

\*製し、室温での曲げ強度及び破壊靱性値を測定した。なお、これらの焼結体においても、実施の形態1と同様にしてTEMを用いて微構造観察を行った結果、マトリックスを形成するSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒内に分散しているTiN粒子の周囲に粒界相が形成されていることが確認された。またSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子の粒内に分散しているTiNウィスカや、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粒子の粒界に分散しているTiN粒子やTiNウィスカの周囲にも、粒界相が形成されていることが確認された。さらに、SiC粒子やSiCウィスカの周囲にも粒界相が形成されていることが確認された。室温での強度及び靱性を測定した結果を表2に示した。

【0043】

【表2】



説明するための模式図である。

【図2】本発明の実施の形態1の複合セラミックス中の金属窒化物TiN粒子と該粒子を取り巻く粒界相を示すTEM写真である。

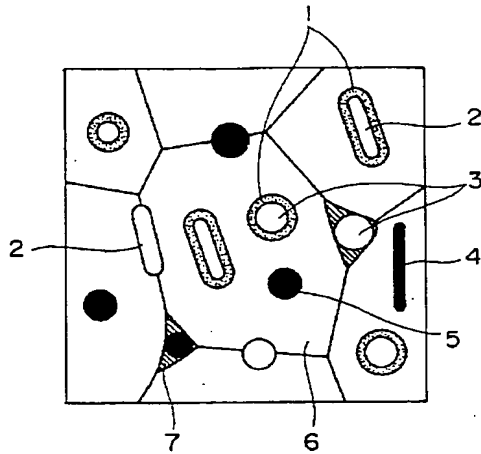
【図3】本発明の実施の形態1の複合セラミックス中のTiN粒子周りの粒界相とその近傍における焼結助剤成分Y、Alの分析結果を示す図である。

【符号の説明】

\*

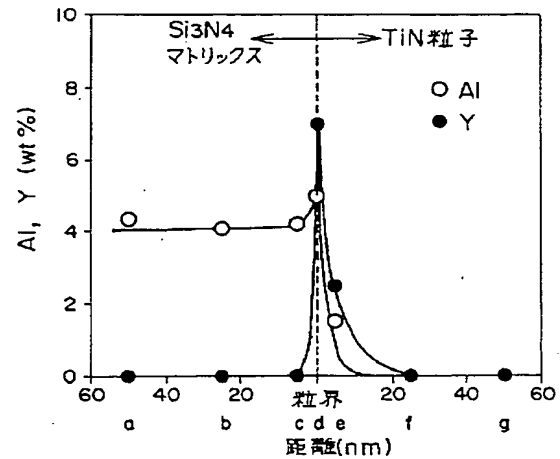
- \* 1 粒界相
- 2 金属窒化物ウィスカ
- 3 金属窒化物粒子
- 4 炭化珪素ウィスカ
- 5 炭化珪素粒子
- 6 窒化珪素マトリックス
- 7 マトリックス粒界相

【図1】



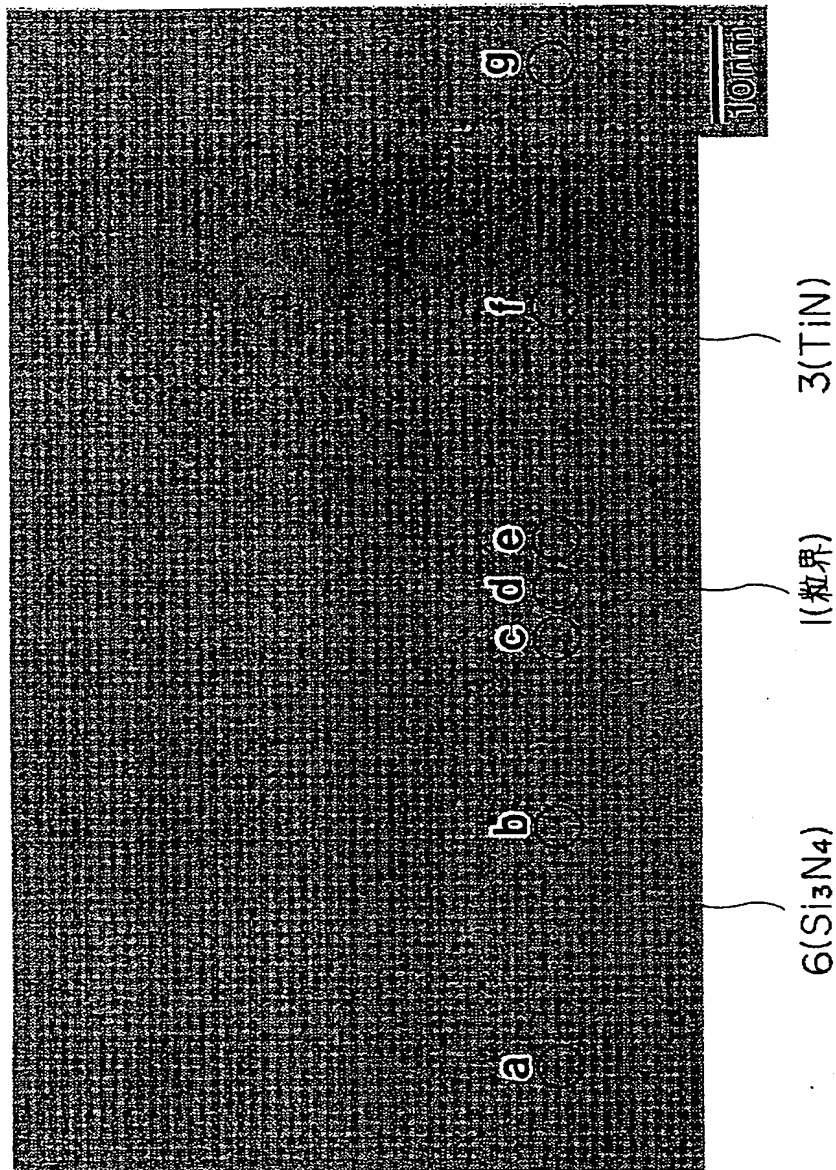
- 1 : 粒界相
- 3 : 金属窒化物粒子
- 5 : 炭化珪素粒子
- 6 : 窒化珪素マトリックス

【図3】



【図2】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 千葉 秋雄  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 吉沢 博行  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 前田 邦裕  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 金井 恒行  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.